

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Pertama
Sidang Akademik 1998/99

Ogos/September 1998

KFT 331 - Kimia Fizik III

Masa : (3 jam)

Jawab sebarang LIMA soalan sahaja.

Hanya LIMA jawapan yang pertama sahaja akan diperiksa.

Jawab tiap-tiap soalan pada muka surat yang baru.

Kertas ini mengandungi TUJUH soalan semuanya (5 muka surat).

1. (a) Apakah yang dimaksudkan dengan fungsi yang berkelakuan baik? Yang manakah di antara fungsi berikut yang merupakan fungsi berkelakuan baik:

(i) e^{-2x} bagi $-\infty \leq x \leq \infty$

(ii) $\cos x$ bagi $-\frac{\pi}{2} \leq x \leq \frac{\pi}{2}$

(iii) x^2 bagi $-\infty \leq x \leq \infty$

(6 markah)

- (b) Pertimbangkan sebuah kotak dengan dimensi L yang mengandungi dua zarah yang tidak berinteraksi di antara satu sama lain, tuliskan operator Hamiltonian dan persamaan Schrödinger bagi sistem ini.

(6 markah)

- (c) Suatu operator \hat{R} adalah operator Hermitian jika

$$\int \phi_m^* \hat{R} \phi_n d\tau = \int \phi_n (\hat{R} \phi_m)^* d\tau$$

Buktikan bahawa operator \hat{R}^2 adalah operator Hermitian jika \hat{R} Hermitian. Deduksikan bahawa Hamiltonian bagi sistem zarah dalam kotak satu dimensi adalah operator Hermitian.

(8 markah)

2. Diberikan bahawa Hamiltonian bagi satu zarah yang berjisim m dalam sebuah kotak dua dimensi adalah

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right)$$

dan fungsi gelombang yang dibenarkan bagi sistem ini adalah

$$\psi_{n_x, n_y} = \left(\frac{4}{ab} \right)^{1/2} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b}$$

di mana n_x dan n_y adalah nombor kuantum dan 'a' dan 'b' adalah dimensi kotak ini.

- (a) Dapatkan tenaga yang dibenarkan bagi sistem ini.

(8 markah)

- (b) Benzena boleh dianggap sebagai satu kotak dua dimensi dengan panjangnya 0.35 nm yang mengandungi 6 elektron π . Apakah jarak gelombang cahaya yang diperlukan untuk mengalihkan satu elektron dari keadaan asas ke keadaan teruja yang pertama?

(Hanya dua elektron boleh menduduki setiap paras tenaga).

(12 markah)

3. Bermula dari persamaan

$$S = k \ln \Omega$$

tunjukkan bahawa sumbangan getaran kepada entropi molar bagi satu molekul dwiatom dalam suatu gas unggul diberi oleh persamaan berikut:

$$\bar{S} = -R \ln(1 - e^{-x}) + \frac{Rx}{e^x - 1}$$

di mana $x = \frac{h\nu}{kT}$.

Kiralah entropi molar yang disumbangkan oleh getaran untuk Cl_2 pada 300 K. Nombor gelombang getaran adalah 565 cm^{-1} .

$$\left[U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V ; q_v = \frac{1}{1 - \exp(-h\nu/kT)} \right]$$

(20 markah)

4. (a) Ulaskan magnitud fungsi partisi bagi tenaga anjakalih, putaran dan getaran. Terangkan faktor-faktor yang mempengaruhi magnitud fungsi partisi itu.

$$\left[q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V ; q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} ; q_v = \frac{1}{1 - \exp(-h\nu/kT)} \right]$$

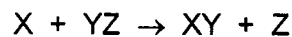
(10 markah)

- (b) Tulis nota ringkas bagi sebarang dua tajuk berikut:

- (i) kesan isotop kinetik
- (ii) sel bahanapi
- (iii) prinsip kakisan.

(10 markah)

5. (a) Lukiskan gambarajah permukaan tenaga keupayaan bagi suatu tindak balas di antara satu atom, X, dengan X menuju ke suatu molekul YZ sepanjang garispusat molekul YZ seperti berikut:



Anggapkan daya tarikan bertindak di antara X dengan Y.

Tunjukkan lintasan bagi pelanggaran yang berjaya dan yang tidak berjaya.

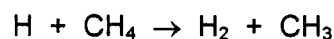
(9 markah)

- (b) Bagi suatu tindak balas bertertib n, pemalar kadar mengikut teori keadaan peralihan ditulis berikut:

$$k = \left(\frac{kT}{h} \right) \left(\frac{RT}{p^0} \right)^{n-1} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} e^{\Delta S^\ddagger/R}$$

di mana simbol-simbol dalam persamaan itu mempunyai makna biasa. Daripada persamaan itu, dapatkan ungkapan untuk faktor pra-eksponen.

Tindak balas berikut:



mempunyai nilai faktor pra-eksponen $1 \times 10^{13} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pada suhu $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Kirakan nilai entropi pengaktifan.

(11 markah)

6. (a) Terangkan istilah-istilah proses intramolekul berikut:

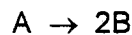
pengujaan, pertukaran dalaman, lintasan antara sistem, pendarfluor, dan pendarfosfor dengan bantuan gambarajah yang sesuai. Berikan juga magnitud nilai pemalar kadar bagi proses-proses itu.

(8 markah)

- (b) Bagi suatu bahan yang disinari cahaya dengan keamatan yang malar, keadaan mantap bagi keadaan-keadaan teruja singlet dan triplet boleh dicapai. Dapatkan ungkapan kepekatan mantap bagi keadaan-keadaan itu.

(6 markah)

- (c) Dalam suatu tindak balas fotokimia,



hasil kuantum bagi cahaya 400 nm ialah 1.8×10^2 mol einstein⁻¹. Selepas 300 nmol A terdedah kepada cahaya itu sebanyak 2.0 nmol B terbentuk. Berapakah foton diserap oleh A?

(6 markah)

7. (a) Terangkan istilah-istilah ketumpatan arus dan keupayaan lampau bagi proses elektrod.

(4 markah)

- (b) Persamaan Butler-Volmer boleh ditulis dalam bentuk

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(\frac{(1 - \alpha_c)nF\eta}{RT}\right) - \exp\left\{-\frac{\alpha_c nF\eta}{RT}\right\}$$

di mana

I = ketumpatan arus

I_0 = ketumpatan arus pertukaran

α_c = pekali pemindahan katod

η = keupayaan lampau.

Daripada persamaan itu, dapatkan bentuk yang lebih sederhana apabila η adalah cukup besar (persamaan Tafel) dan juga apabila η adalah sangat kecil.

Lukiskan gambarajah yang menunjukkan garis lengkung arus - keupayaan mengikut persamaan Butler-Volmer. Dalam gambarajah itu, tunjukkan kawasan-kawasan yang mana persamaan-persamaan sederhana yang didapati di atas adalah sah.

(8 markah)

- (c) Bagi tindak balas: $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$ pada elektrod nikel pada 25°C , nilai ketumpatan arus pertukaran, $i_0 = 6.3 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ dan pekali pemindahan, $\alpha = 0.58$. Kirakan berapakah nilai ketumpatan arus diperlukan untuk mendapat keupayaan lampau = 0.20 V mengikut (i) persamaan Butler-Volmer, dan (ii) persamaan Tafel. Apakah kesahan persamaan Tafel pada keupayaan lampau yang kurang daripada 0.1 V ?

(8 markah)

ooo0ooo

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA
Pusat Pengajian Sains Kimia

Pemalar Asas dalam Kimia Fizik

<u>Simbol</u>	<u>Keterangan</u>	<u>Nilai</u>
N_A	Nombor Avogadro	$6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
F	Pemalar Faraday	96,500 C mol ⁻¹ , atau coulomb per mol, elektron
e	Cas elektron	4.80×10^{-10} esu 1.60×10^{-19} C atau coulomb
m_e	Jisim elektron	9.11×10^{-28} g 9.11×10^{-31} kg
m_p	Jisim proton	1.67×10^{-24} g 1.67×10^{-27} kg
h	Pemalar Planck	6.626×10^{-27} erg s 6.626×10^{-34} J s
c	Halaju cahaya	3.0×10^{10} cm s ⁻¹ 3.0×10^8 m s ⁻¹
R	Pemalar gas	8.314×10^7 erg K ⁻¹ mol ⁻¹ 8.314 J K ⁻¹ mol ⁻¹ 0.082 l atm K ⁻¹ mol ⁻¹ 1.987 cal K ⁻¹ mol ⁻¹
k	Pemalar Boltzmann	1.380×10^{-16} erg K ⁻¹ molekul ⁻¹ 1.380×10^{-23} J K ⁻¹ molekul ⁻¹
g		981 cm s ⁻² 9.81 m s ⁻²
1 atm		76 cmHg 1.013×10^6 dyne cm ⁻² $101,325$ N m ⁻²
$2.303 \frac{RT}{F}$		0.0591 V, atau volt, pada 25 °C

Berat Atom yang Berguna

H = 1.0	C = 12.0	I = 126.9	Fe = 55.8	As = 74.9
Br = 79.9	Cl = 35.5	Ag = 107.9	Pb = 207.0	Xe = 131.1
Na = 23.0	K = 39.1	N = 14.0	Cu = 63.5	F = 19.0
O = 16.0	S = 32.0	P = 31.0	Ca = 40.1	Mg = 24.0
Sn = 118.7	Cs = 132.9			